



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Manabu SERIZAWA et al.

Application No.: 10/736,609

Filed: December 17, 2003

Docket No.: 118116

For: IMAGE FORMING METHOD

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-165941 Filed June 11, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/emt

Date: January 16, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 1 1 日
Date of Application:

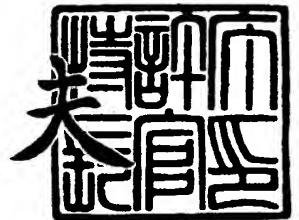
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 6 5 9 4 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 6 5 9 4 1]

出 願 人 富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-00840

【提出日】 平成15年 6月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 芹澤 学

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 谷口 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 久保 勉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 田中 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清徳 滋

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 柳田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 松村 保雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 佐藤 修二

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 静電荷像担持体表面に静電荷像を形成する工程と、静電荷像現像用トナーを用いて前記静電荷像を現像しトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を被転写体表面に転写する工程と、記録媒体表面に転写されたトナー画像を、表面が樹脂により被覆された加熱媒体に接触させることで熔融させ、記録媒体表面へ定着させる工程と、を含む画像形成方法であって、

前記静電荷像現像用トナーが、ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有すると共に、 180°C における貯蔵弾性率 (G' (180)) が $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲であり、かつ、前記加熱媒体表面の 25°C における水との接触角が、 $50 \sim 100^{\circ}$ の範囲であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 前記静電荷像現像用トナーが、2 以上の異なる平均粒径を有する単体または混合物の外添剤を含有し、該外添剤の少なくとも 1 種が、平均粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 以下の金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 前記加熱媒体の表面に被覆された樹脂が、熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電荷像を、現像、転写、定着の各工程を経て可視化し、好適な画像とする画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法等のように、静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在各種の分野で広く利用されている。前記電子写真法においては、帯電工程、露光工程等を経て感光体表面の静電荷像を静電荷像現像用トナー（以下、「トナー」と

いう場合がある) により現像し、転写工程、定着工程等を経て前記静電荷像が可視化される。

【0 0 0 3】

ここで用いられる現像剤としては、トナーおよびキャリアからなる 2 成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性を単独で用いる 1 成分現像剤とが知られている。このような現像剤に用いられるトナーの製法としては、通常熱可塑性樹脂を顔料、離型剤帯電制御剤などとともに熔融混練し、冷却の後粉碎、分級して所望の粒径を得る混練粉碎法が用いられている。

【0 0 0 4】

また、これらの粉碎・分給されたトナーには、必要であれば流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。

【0 0 0 5】

通常の混練粉碎製法では、トナー形状及びトナーの表面構造は不定型であり、さらに使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により、これらが微妙に変化することから意図的なトナー形状及び表面構造の制御は困難である。また、上記混練粉碎製法では、トナーを作製する際に用いることのできる材料の選択範囲に限界がある。特に粉碎性の高い材料である場合、現像器中における機械力などにより、さらに微粉の発生を招いたり、トナー形状の変化を招いたりすることがしばしばである。

【0 0 0 6】

これらの影響により 2 成分現像剤においては、発生した微粉のキャリア表面への固着により現像剤の帯電劣化が加速されたり、1 成分現像剤においては、粒度分布の拡大によりトナー飛散が生じたり、トナー形状の変化により現像性の低下し画質の劣化が生じやすくなる。

【0 0 0 7】

また、ワックスなどの離型剤を内添してトナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによってはトナー表面への離型剤の露出が問題となることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与されたやや粉碎されにくい樹脂と、ポリエチレン

のような脆いワックス型離型剤との組み合わせでは、トナー表面にはポリエチレンの露出が多く見られる。これらは定着時の離型性や、感光体（静電荷像担持体）表面からの未転写トナーのクリーニングには有利であるものの、表層のポリエチレンが機械力により容易に移行するために、現像ロールや感光体、キャリアの汚染を生じやすくなり、信頼性低下の原因となってしまう。

【0 0 0 8】

またトナー形状が不定型であることにより、流動性助剤を添加しても流動性が充分とはならず、使用中機械力の作用によってトナー表面の微粒子が凹部分へ移動し、これによって経時的に流動性が低下したり、流動性助剤のトナー内部への埋没が生じることで、現像性、転写性、クリーニング性が悪化してしまう等の問題も生じる。

【0 0 0 9】

近年、意図的にトナー形状及び表面構造を制御する方法として、乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

上記乳化重合凝集法は、通常 1 ミクロン以下の、微粒化された原材料を出発物質とするため、原理的に小径トナーを効率的に作製することができる。詳しく述べると、一般に乳化重合などにより樹脂分散液を作成し、一方溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作製し、これらの樹脂分散液と着色剤分散液を混合し、トナー粒径に相当する凝集粒子を形成し、その後加熱することによって凝集粒子を融合合一しトナーとする製造方法である。しかし、通常これらの方法ではトナー表面と内部とは同様の組成となるため、意図的に表面組成を制御することは困難である。

【0 0 1 0】

この問題に関しては、乳化重合凝集法におけるトナーにおいても内部層から表面層への自由な制御を行うことにより、より精密な粒子構造制御を実現する手段が提案されてきている（例えば、特許文献 3 参照）。これらのトナーの小径化が容易で、かつ精密な粒子構造制御が実現されてきたことにより従来の電子写真画像の画質は飛躍的に高まり、しかも高い信頼性との両立が可能となってきている。

。

【 0 0 1 1 】

近年デジタルマシン化やオフィスドキュメントの生産性向上の観点から、必要とされる高速化や省エネルギー化等に対応するために、更なる低温定着性が必要となっている。この点からも、前述の乳化重合凝集法を用いたトナーは粒度分布が狭く、また小粒径化が可能であるという点で有利である。

【 0 0 1 2 】

前記低温定着性に加えて、定着時の剥離性を確保するために、従来定着ロール等の加熱媒体表面に含フッ素系樹脂を被覆することで、該加熱媒体の表面エネルギーを低下させる方法が一般的に用いられている。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、例えば樹脂により表面が被覆された加熱媒体を、その内部に内蔵された加熱源により加熱する場合、一般に樹脂は熱伝導率が金属に比較して低いいため、加熱媒体表面とその内部とに温度差が生じ易い。この傾向は前記樹脂が厚くなるほど大きくなる傾向があり、この場合、前述の省エネルギー化に対応するのが困難になるだけでなく、一般に含フッ素系樹脂は加熱媒体との接着性も悪化しやすくなるため、加熱媒体としての寿命も低下してしまう。

【 0 0 1 4 】

逆に、加熱媒体表面の樹脂の厚みを薄くした場合、前記フッ素系樹脂皮膜は摩耗しやすくなり、上記加熱媒体表面の低エネルギーを長期間安定して維持することが困難となる。

【 0 0 1 5 】

以上のような状況から、記録媒体表面のトナー画像と接触する各部材表面の表面エネルギーの変動に対して、自由度の高い画像形成方法が望まれている。

【 0 0 1 6 】

【特許文献 1】

特開昭 6 3 - 2 8 2 7 5 2 号公報

【特許文献 2】

特開平 6 - 2 5 0 4 3 9 号公報

【特許文献 3】

特許第 3 1 4 1 7 8 3 号明細書

【 0 0 1 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的とする。

すなわち本発明は、定着時における、トナーの加熱媒体表面を被覆する樹脂に対する剥離性を維持したまま、使用可能な前記被覆樹脂材料等の選択肢を広げ、低温定着性、加熱媒体の維持性を向上させることを課題とする。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明は、

< 1 > 静電荷像担持体表面に静電荷像を形成する工程と、静電荷像現像用トナーを用いて前記静電荷像を現像しトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を被転写体表面に転写する工程と、記録媒体表面に転写されたトナー画像を、表面が樹脂により被覆された加熱媒体に接触させることで熔融させ、記録媒体表面へ定着させる工程と、を含む画像形成方法であって、

前記静電荷像現像用トナーが、ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有すると共に、 180°C における貯蔵弾性率 (G' (180)) が $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲であり、かつ、前記加熱媒体表面の 25°C における水との接触角が、 $50 \sim 100^{\circ}$ の範囲であることを特徴とする画像形成方法である。

【 0 0 1 9 】

< 2 > 前記静電荷像現像用トナーが、2 以上の異なる平均粒径を有する単体または混合物の外添剤を含有し、該外添剤の少なくとも 1 種が、平均粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 以下の金属酸化物であることを特徴とする < 1 > に記載の画像形成方法である。

【 0 0 2 0 】

< 3 > 前記加熱媒体の表面に被覆された樹脂が、熱硬化性樹脂であることを特徴とする < 1 > に記載の画像形成方法である。

【 0 0 2 1 】

また本発明においては、前記静電荷像現像用トナーが、離型剤を 1～40 質量 % の範囲含有することが好ましく、該離型剤の融点が 40～100℃ の範囲であることが好ましい。

【0022】

さらに、前記静電荷像現像用トナーとしては、少なくとも粒径が 1 ミクロン以下の樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液及び着色剤を分散した着色剤分散液を混合し、樹脂粒子、着色剤をトナー粒径に凝集した後、樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し凝集体を融合したトナー粒子を用いることが好ましい。

【0023】

本発明に用いられる静電荷像現像用トナーの体積平均粒径は、4～10 μm の範囲であることが好ましく、上記静電荷像現像用トナーの結着樹脂を構成する前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体が、カルボキシル基を有する重合性単量体を少なくとも 1 種類以上含有することが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、定着工程が記録媒体表面に転写されたトナー画像を、表面が樹脂により被覆された加熱媒体に接触させることで熔融させ、記録媒体表面へ定着させる工程であって、前記トナー画像を形成する静電荷像現像用トナーが、ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有すると共に、180℃における貯蔵弾性率 ($G' (180)$) が $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲であり、かつ、前記加熱媒体表面の 25℃における水との接触角が、50～100° の範囲であることを特徴とする。

【0025】

このような定着工程に高温度においても適度な貯蔵弾性率を有するトナーと、適度な表面エネルギーを有する樹脂により被覆された加熱媒体とを用いることによって、高い剥離性を有する画像形成を行うことができる。

【0026】

すなわち、180℃における貯蔵弾性率 ($G' (180)$) が $1 \times 10^3 \sim 8$

$\times 10^3 \text{Pa}$ の範囲であり、同時に表面の 25°C における水との接触角が、 $50 \sim 100^\circ$ の範囲である加熱媒体を用いることにより、トナー溶融時にトナー中に含有される結着樹脂分子間に強い凝集力を生じさせることができるため、オフセットを生じることなく定着させることができる。また、この時の加熱媒体表面の樹脂は、適度な表面エネルギーを有しているため、加熱媒体基材との高い接着性と高い耐摩耗性との両立を実現でき、定着可能な温度範囲の広く、加えて加熱媒体の寿命の長い画像形成方法を提供することができる。

【0027】

一般に、帯電工程、露光工程、転写工程を経て記録媒体表面に転写されたトナー（トナー画像）は、定着工程において定着ロール等の加熱媒体に接触することで溶融し、記録媒体にしみ込むことで定着する。このとき加熱媒体からの熱は、トナーを溶融するのと同時に記録媒体の加熱に使用され、特に夏環境等、高温高湿条件では、記録媒体に含まれる水分の蒸発にも使用されるため、結果としてトナーの溶融に使用される熱量は減少してしまい、オフセットが生じやすくなってしまう。

【0028】

これに対応するためには、より加熱媒体の温度を上げるか、プロセスの速度を低速にする必要があるものの、前者の方法では省エネルギー化と加熱媒体寿命に対応できず、後者の方法では高速化に対応できないのは前述の通りである。

【0029】

そこで本発明では、加熱媒体の表面と内部との温度差をなるべく減少させ、同時に加熱媒体の表面に適度な表面エネルギーを有する樹脂を被覆することにより加熱媒体との密着性を向上させ、その一方で、トナーの 180°C における貯蔵弾性率（ $G' (180)$ ）を一定の範囲にし、トナーに含有される結着樹脂間の凝集力を維持することで、加熱媒体表面に極端に低表面エネルギーの樹脂を用いなくとも定着させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0030】

（加熱媒体）

以下、まず本発明におけるトナーの加熱媒体について説明する。

本発明における加熱媒体は、表面の25℃における水との接触角が50～100°の範囲になるように樹脂を被覆したものであれば、ロール形状のものでもベルト形状のものでも特に制限はない。一般に加熱媒体は、中空の金属ロール内部に発熱ランプ等を装着したものであったり、金属ロール表面または表面付近に高抵抗の熱電対を装着したものを通電し発熱させるのを基本構造としている。そして上記金属ロール表面は多くの場合酸化されており極性が強い。

【0031】

この金属ロールとして、ステンレス等の極性の低い材料を用いてそのまま使用することもできるが、定着時のトナー粒子との接触によって、結着樹脂、顔料、帯電制御剤等の極性基を持つ材料が前記金属ロール表面に移行しやすくなり、オフセットを生じ易くなる傾向がある。

【0032】

このオフセットは、金属ロール表面の極性基の量を減少させることによって改善することができる。この方法としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素化合物の重合体等で表面を被覆することが挙げられるが、これらは前記金属表面との密着性が悪く長期間の使用で剥がれやすくなったり、また高温条件では分解等の問題が生じる。また、熱硬化性樹脂で低表面エネルギーを実現できるシリコン系樹脂の場合、一般に硬度が低く摩耗しやすいだけでなく、通常トナーの外添剤として使用するシリカとの密着性が強いいため、表面が削られたり、経時によりロール表面が変性してしまう。

【0033】

これらの問題に対し、本発明では、適度に表面エネルギーを有する樹脂を加熱媒体表面に使用する。この場合、加熱媒体表面との密着性を向上させ、同時に熔融状態のトナーとの密着性をある程度低下させることができ、さらに後述するトナーによってトナーと加熱媒体表面との密着性を下げることができるため、定着可能な温度領域を拡大することができる。

【0034】

前記のように、本発明においては、前記加熱媒体表面の25℃における水との接触角が、50～100°の範囲であることが必要であり、該接触角は60～1

00° の範囲が好ましく、70～100° の範囲がより好ましい。なお、当該接触角の測定方法、条件等については後述する。

【0035】

前記加熱媒体表面の水との接触角が50° 未満の場合、樹脂表面の極性が高くなり、トナーとの定着時の密着性が増加するため、オフセットが生じ易くなり、また、100° を超える場合は、加熱媒体表面の樹脂が剥がれやすくなるため好ましくない。

【0036】

上記加熱媒体表面の接触角は、被覆樹脂層を形成した場合等の初期の接触角を示すものであるが、該接触角の加熱媒体使用時の変動は少ないことが望ましい。本発明においては、画像形成装置に加熱媒体が用いられた場合の上記接触角の変動は、例えばA4サイズの記録媒体を用いた画像形成を繰り返し行ったときに、1万枚後で接触角の変動が0～10° の範囲であることが好ましく、0～5° の範囲であることがより好ましい。

【0037】

本発明における前記加熱媒体表面に使用可能な樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の炭化水素系樹脂類；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含ハロゲン系樹脂類；ポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ポリビニルエーテル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、アセトフェノン樹脂、シクロヘキサノン樹脂、ケトン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、フェノキシ樹脂等の含酸素系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル類；フェニレンサルファイド樹脂、ユーデルポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアミンサルホン等の含硫黄系樹脂；メラミン樹脂等の含窒素系樹脂；シリコン樹脂などが挙げられる。

【0038】

これらは1種単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いてもよい。また、上記各種樹脂を、反応性の重合性単量体、ポリマー等を用いて変性させても

よい。

なお、加熱媒体表面に被覆される場合には、被覆層は単層構造で形成されてもよいし、複層構造で形成されてもよい。

【0039】

これらのうち、より好ましくはフェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂などが、未定着トナー層との剥がれ、樹脂の加熱媒体との密着性の観点から本発明における被覆樹脂として好ましく、また、加熱媒体が200℃以上の高温となるため、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂が特に好ましく用いられる。

【0040】

これら樹脂を用いた加熱媒体表面の被覆樹脂層の厚みは、1～100 μm 程度の範囲が好ましく、より好ましくは5～50 μm の範囲、さらに好ましくは10～40 μm の範囲が使用の容易さの観点から好ましい。

【0041】

被覆樹脂層の厚みが1 μm 未満の場合、耐摩耗性に問題が生じる場合があり、100 μm を超えると、加熱媒体の熱による温度差が生じ易くなるため、被覆樹脂層にひび等の変性が生じ易くなり好ましくない。

【0042】

(静電荷像現像用トナー)

次に、本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーについて説明する。

トナー画像は転写工程を経た後、定着工程において加熱され記録媒体に定着される。このときのトナー画像を構成するトナーの粘弾性は定着性に大きな影響を持っており、粘度の高い低温条件下ではトナーは記録媒体表面に定着されず、加熱ロール（加熱媒体）上に付着し、これが記録媒体の定着器通過方向のロール1周分後方に定着される、いわゆる低温オフセットを生じる。また、粘度の低い高温領域において、定着時にトナーはトナー粒子層の内部で切断し、一方は記録媒体に、もう一方は加熱ロールにそれぞれ分かれ、加熱ロール側に移行したトナーは、前記低温オフセットと同様、高温オフセットとして記録媒体のロールの1

周分後方に定着される。

【0043】

上記低温、高温オフセット発生を防止するため、この加熱ロール表面にフッ素樹脂系、シリコン樹脂系等の低表面エネルギー層が設けられるが、オフセット発生を防止する効果はあるものの、前述のような低表面エネルギー物質は寿命が短くなる傾向があるため、耐久安定性の観点から好ましくない。

【0044】

本発明においては、前述のような問題を解決するためにトナーを構成する結着樹脂の粘弾性、具体的には180℃における貯蔵弾性率 (G' (180)) に注目した結果、(G' (180)) が $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲であれば、低温度側においてトナーの熔融状態が確保できるため低温オフセットが防止でき、また高温状態でもトナーに含有される結着樹脂の粘弾性がある程度高いまま維持されるため、高温オフセットを防止できることが見出された。

【0045】

また、上記のようにトナーの180℃における貯蔵弾性率 (G' (180)) を本願における範囲とすることで、加熱媒体の表面被覆樹脂として、前記フッ素樹脂系やシリコン樹脂系以外の熱硬化性樹脂等を用いることができるため、従来フッ素樹脂系被覆層を使用した場合に、その下層に設けられていたシリコンゴム層などが不要となり、この観点からも加熱媒体の高耐久化、低コスト化を図ることが可能となった。

【0046】

前記 (G' (180)) の好ましい範囲としては、 $1.5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲であって、より好ましくは、 $3.0 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲が加熱媒体との剥離性を維持できる点で好ましい。

【0047】

(G' (180)) が $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 未満の場合、高温度側で粘度が下がる為に高温オフセットを生じ易くなり、また、(G' (180)) が $8 \times 10^3 \text{ Pa}$ を超える場合、低温度側で定着が困難となるため、いずれの場合も定着可能な温度領域が狭くなり好ましくない。

【0048】

なお、上記貯蔵弾性率 G' は、粘弾性測定装置 ARES（レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー（株）製）を用いて測定したものである。測定試料、測定条件等については後述する。

【0049】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーの好ましい（ G' （180））は、主に結着樹脂の分子量を調整することで実現できる。例えば、結着樹脂の重量平均分子量が、100,000～1,000,000程度の範囲になれば、樹脂分子間の凝集度が増加されるために定着性には好ましい。また、上記重量平均分子量は150,000～500,000の範囲とすることがより好ましい。

【0050】

さらに、比較的高温におけるトナーの熔融状態における貯蔵弾性率を高めを保つため、分子量分布も一定の範囲をは持つ必要がある。本発明における結着樹脂の分子量分布としては重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で、5～40の範囲にあることが好ましく、10～30の範囲にあることがより好ましい。

【0051】

通常分子量は、重合時における重合開始剤量、連鎖移動剤量、及び重合温度により調製され、重合開始剤量や連鎖移動剤量の低減、重合温度の低下等の手段により大きくすることができる。また、本発明における結着樹脂は、必要な（ G' （180））の範囲を実現するため、1種類の重合性単量体を重合して調製しても良く、また、例えば分子量数万の樹脂と分子量百万以上の樹脂とを適当な比率で混合して調製し用いても良い。一般的に、後者の樹脂を用いた方が定着可能温度領域を拡大できるという点からは好ましい。

【0052】

また、重合時に架橋剤を添加し、分子間架橋を形成させても必要な G' （180）を得ることが可能となる。さらに、上記架橋剤添加と前述の分子量調整とを組み合わせても良い。

【0053】

特に乳化凝集合一法によってトナーを作製する場合、後述する凝集剤添加によって結着樹脂のG' (180)を増加させることもできる。一般に、凝集剤に含まれる金属イオンは凝集時に粒子同士を引き付け凝集させる効果を持ち、この傾向は金属イオンの価数が大きいほど大きく、また凝集力も強い。そのために、G' (180)を増加させることができるものと推定される。

【0054】

また、本発明においてトナーの結着樹脂としては、ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を使用する必要がある。一般にビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂は、重合度が同等のポリエステル、エポキシ、ウレタン等の縮合系の樹脂に比較して硬く、熱に対する応答性が鈍いため、本発明のような定着器の加熱ロールの厚みが少なく、表面温度の変化しやすい定着器には好ましい。また一般に、前記樹脂は極性が低いため、従来のフッ素、シリコーン等の樹脂を用いたものに比較して、表面エネルギーの高い定着ロールを用いた場合に有利である。

【0055】

また、本発明においては、前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体が、カルボキシル基を有する重合性単量体を少なくとも1種類以上含有することが好ましい。カルボキシル基は樹脂に極性を持たせることができ、凝集剤の効果を向上させることができるため、重合して得られる樹脂中にカルボキシル基が含まれることにより、使用する凝集剤の量を低減できるのと同時に、凝集粒子の粒度分布を狭くさせ、微粉発生の少ないトナーの作製が可能となる。

【0056】

前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる樹脂の具体例としては、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘ

キシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）などが挙げられる。

これらの樹脂は、1種単独で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

【0057】

また、結着樹脂としては、上記樹脂を含有していれば、他の樹脂も併せて用いることができる。該他の樹脂に特に制限はないが、具体例としては、メチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン等を重合したシリコーン樹脂類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

【0058】

これらの他の樹脂の、前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られた樹脂に対する割合は、0～50質量%の範囲が好ましく、より好ましくは1～30質量%の範囲、さらに好ましくは2～20質量%の範囲である。

上記割合が50質量%を超えると、前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られた樹脂の効果が小さくなり、本発明の効果が得られなくなる場合がある。

【0059】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーの製法としては、粒子を形成できる製法であれば特に制限はないが、特に好ましいのは乳化重合凝集法である。前記乳化重合凝集法は、少なくとも1ミクロン以下の樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液及び着色剤を分散した着色剤分散液を混合し、樹脂粒子、着

色剤をトナー粒径の凝集粒子に凝集させる工程（以下、「凝集工程」と称することがある）、樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し上記凝集粒子を融合し、着色トナー粒子を形成する工程（以下、「融合工程」と称することがある）を含む。

【0060】

前記凝集工程においては、互いに混合された前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液、及び必要に応じて前記離型剤分散液中の樹脂粒子が凝集して凝集粒子が形成される。該凝集粒子はヘテロ凝集等により形成され、該凝集粒子の安定化、粒度／粒度分布制御を目的として、樹脂粒子とは極性が異なるイオン性界面活性剤や、金属塩等の一価以上の電荷を有する化合物を添加すること等により形成される。

【0061】

前記融合工程においては、前記凝集粒子中の樹脂がガラス転移点以上の温度条件で熔融し、凝集粒子は不定形から球状へと変化する。このとき、凝集粒子の形状係数 $SF1$ は 150 以上あるものが、球状になるに従い小さくなるのであって、所望の形状係数 $SF1$ になった段階でトナーの加熱を中止することにより形状係数を制御するものである。その後凝集物を水系媒体から分離、必要に応じて洗浄、乾燥させることによって、トナーを形成する。

【0062】

ここで上記形状係数 $SF1$ は、下記式（1）により求められる。

$$SF1 = (ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100 \quad \cdots \quad \text{式 (1)}$$

上記式（1）中、 ML はトナー粒子の絶対最大長、 A はトナー粒子の投影面積を各々示す。

【0063】

前記 $SF1$ は、主に顕微鏡画像または走査電子顕微鏡（SEM）画像を画像解析装置を用いて解析することによって数値化され、例えば、以下のようにして算出することができる。すなわち、スライドガラス表面に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、100個以上のトナー粒子の最大長と投影面積を求め、上記式（1）によって計算し、そ

の平均値を求めることにより得られる。

【0064】

一般にオフセットはトナーが球状になるほど発生しやすく、本発明においては、画質と耐オフセット性の両立の観点から、最終的なトナーとしての形状係数 $SF1$ は $115 \sim 140$ の範囲であることが好ましく、 $120 \sim 135$ の範囲であることがより好ましい。

【0065】

また、本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーの製法として、懸濁重合法も好ましく用いることができる。該懸濁重合法は、着色剤粒子、離型剤粒子等を、重合性単量体とともに必要に応じて分散安定剤等が添加された水系媒体中へ懸濁させ、所望の粒度、粒度分布に分散させた後、加熱等の手段により前記重合性単量体を重合し、重合後重合物を水系媒体から分離、必要に応じて洗浄、乾燥させることによって、トナーを形成するものである。

【0066】

本発明における静電荷像現像用トナーに用いられる着色材としては、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック顔料から選ばれるいずれかを少なくとも1種以上含有することが好ましく、1種単独で用いても良いし、同系統の顔料を2種以上混合して用いてもよい。また異系統の顔料を2種以上混合して用いても良い。

【0067】

前記着色剤としては、例えば、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、ア

ントラキノン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。

【0068】

本発明に用いられる静電荷像現像用トナーの製造において、例えば前記懸濁重合法における分散時の安定化、前記乳化重合凝集法における樹脂粒子分散液、着色剤分散液、及び離型剤分散液の分散安定を目的として界面活性剤を用いることができる。

【0069】

前記界面活性剤としては、例えば硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤がより好ましい。

【0070】

本発明におけるトナーの製造に関しては、一般的にはアニオン系界面活性剤は分散力が強く、樹脂粒子、着色剤の分散に優れているため、離型剤を分散させるための界面活性剤としてはカチオン系界面活性剤が有利である。また、前記非イオン系界面活性剤は、上記アニオン系界面活性剤又はカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

【0071】

前記アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレ

ンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩類；スルホコハク酸ラウリル 2 ナトリウム等のスルホコハク酸塩類；などが挙げられる。

【0072】

前記カチオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼントリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩類；などが挙げられる。

【0073】

前記非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のア

ルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等のソルビタンエステルエーテル類；などが挙げられる。

【0074】

前記界面活性剤の各分散液中における含有量としては、本発明を阻害しない程度であれば良く、一般的には少量であり、具体的には0.01～10質量％程度の範囲であり、より好ましくは0.05～5質量％の範囲であり、さらに好ましくは0.1～2質量％程度の範囲である。含有量が0.01質量％未満であると、樹脂粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液等の、各分散液が不安定になり、そのため凝集を生じたり、また凝集時に各粒子間の安定性が異なるため、特定粒子の遊離が生じる等の問題があり、また10質量％を越えると、粒子の粒度分布が広がったり、また粒子径の制御が困難になる等の理由から好ましくない。一般的には粒子径の大きい懸濁重合トナー分散物が界面活性剤の使用量は少量で安定である。

【0075】

また、前記懸濁重合法の場合に用いる前記分散安定剤としては、難水溶性で、親水性の無機微粉末を用いることができる。使用できる無機微粉末としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸3カルシウム（ヒドロキシアパタイト）、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等が挙げられる。これらの中でも炭酸カルシウム、リン酸3カルシウム等は微粒子の粒度形成の容易さと、除去の容易さの点で好ましい。

【0076】

また、前記分散安定剤としては、常温固体の水性ポリマー等も用いることがで

きる。具体的には、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系化合物、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デンプン、アラビアゴム等が使用できる。

【0077】

本発明における前記結着樹脂には、前述のように必要に応じて架橋剤を添加することもできる。

架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族の多ビニル化合物類；フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、テレフタル酸ジビニル、ホモフタル酸ジビニル、トリメシン酸ジビニル／トリビニル、ナフタレンジカルボン酸ジビニル、ビフェニルカルボン酸ジビニル等の芳香族多価カルボン酸の多ビニルエステル類；ピリジンジカルボン酸ジビニル等の含窒素芳香族化合物のジビニルエステル類；ピロムチン酸ビニル、フランカルボン酸ビニル、ピロール-2-カルボン酸ビニル、チオフェンカルボン酸ビニル等の不飽和複素環化合物カルボン酸のビニルエステル類；ブタンジオールメタクリレート、ヘキサジオールアクリレート、オクタジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類；ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン等の分枝、置換多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート類、コハク酸ジビニル、フマル酸ジビニル、マレイン酸ビニル／ジビニル、ジグリコール酸ジビニル、イタコン酸ビニル／ジビニル、アセトンジカルボン酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、3,3'-チオジプロピオン酸ジビニル、trans-アコニット酸ジビニル／トリビニル、アジピン酸ジビニル、ピメリン酸ジビニル、スベリン酸ジビニル、アゼライン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル、ドデカン二酸ジビニル、ブラシル酸ジビニル等の多価カルボン酸の多ビニルエステル類等である。

本発明において、これらの架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。

【0078】

これら架橋剤の中では、他の単量体の種類等にもよるが、一般に不飽和脂肪酸エステルが好ましく用いられる。その理由は、ビニル系二重結合の反応は、該不飽和脂肪酸エステルに比較して早く進行するために、樹脂内に架橋部分の不均一が生じ、結果として非架橋部分が定着時にオフセットしやすくなる等の問題が生じ易いからである。

【0079】

これらの架橋剤のうち、より好ましいものは、ブタンジオールメタクリレート、ヘキサジオールアクリレート、オクタンジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類；ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシー-1,3-ジアクリロキシプロパン等の分枝、置換多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート類であって、さらに、ブタンジオールメタクリレート、ヘキサジオールアクリレート、オクタンジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類が、反応の均一性を保つという観点から好ましい。

【0080】

本発明におけるトナーに用いる樹脂は、重合性単量体のラジカル重合により、重合することができる。

ラジカル重合用の開始剤としては、特に制限はない。具体的には、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化ブromomethylベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシド、過トリフェニル酢酸tert-ブチルヒドロペルオキシド、過蟻酸tert-ブチル、過酢酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル、過フェニル酢酸tert-ブチル、過メトキシ酢酸tert-ブチル、過N-(3-トリイ

ル) カルバミン酸 *tert*-ブチル等の過酸化物類、

【0081】

2, 2'-アゾビスプロパン、2, 2'-ジクロロ-2, 2'-アゾビスプロパン、1, 1'-アゾ (メチルエチル) ジアセテート、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 塩酸塩、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 硝酸塩、2, 2'-アゾビスイソブタン、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、2, 2'-ジクロロ-2, 2'-アゾビスブタン、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1, 1'-アゾビス (1-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、3, 5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロノジニトリル、2-(4-ブロモフェニルアゾ)-2-アリルマロノジニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ジメチル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサンニトリル、2, 2'-アゾビス-2-プロピルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、11, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘプタンニトリル、1, 1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1, 1'-アゾビスクメン、4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノ酢酸エチル、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1, 1'-アゾビス-1, 2-ジフェニルエタン、ポリ (ビスフェノール A-4, 4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート)、ポリ (テトラエチレングリコール-2, 2'-アゾビスイソブチレート) 等のアゾ化合物類、1, 4-ビス (ペンタエチレン)-2-テトラゼン、1, 4-ジメトキシカルボニル-1, 4-ジフェニル-2-テトラゼン等である。

【0082】

本発明におけるトナーに用いる樹脂の分子量調整は、連鎖移動剤を用いて行な

うこともできる。該連鎖移動剤としては、特に制限はなく、具体的には炭素原子と硫黄原子との共有結合を持つものがよく、より具体的には、*n*-プロピルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-アミルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-ヘプチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ノニルメルカプタン、*n*-デシルメルカプタン等の *n*-アルキルメルカプタン類；イソプロピルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、*s*-ブチルメルカプタン、*tert*-ブチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、*tert*-ヘキサデシルメルカプタン、*tert*-ラウリルメルカプタン、*tert*-ノニルメルカプタン、*tert*-オクチルメルカプタン、*tert*-テトラデシルメルカプタン等の分鎖型アルキルメルカプタン類；アリルメルカプタン、3-フェニルプロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン、メルカプトトリフェニルメタン等の含芳香環系のメルカプタン類；などを挙げることができる。

【0083】

本発明におけるトナーの製造において、乳化凝集合一法を用いた場合、前記凝集工程において pH 変化により凝集を発生させ、粒子を調製することができる。また同時に粒子の凝集を安定に、また迅速に、またはより狭い粒度分布を持つ凝集粒子を得る方法として、凝集剤を添加しても良い。

【0084】

上記凝集剤としては一価以上の電荷を有する化合物が好ましく、該一価以上の電荷を有する化合物の具体例としては、前述のイオン性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の水溶性界面活性剤類；塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の酸類、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩；酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸、芳香族酸の金属塩；ナトリウムフェノレート等のフェノール類の金属塩；アミノ酸の金属塩、トリエタノールアミン塩酸塩、アニリン塩酸塩等の脂肪族、芳香族アミン類の無機酸塩類；等が挙げられる。

【0085】

凝集粒子の安定性、凝集剤の熱や経時に対する安定性、洗浄時の除去を考慮した場合、上記無機酸の金属塩が性能、使用の点で好ましい。具体的には塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩である。

【0086】

これらの凝集剤の添加量は、電荷の価数により異なるが、いずれも少量であって、一価の場合は3質量%以下程度、二価の場合は1質量%以下程度、三価の場合は0.5質量%以下程度である。凝集剤の量は少ない方が好ましく、また、前記G' (180) も制御しやすくなるため、価数の多い化合物が好ましい。

【0087】

本発明の画像形成方法に用いるトナーには、離型剤を添加することができる。該離型剤の添加により、定着器にシリコンオイル等を塗布することなくトナーを定着部材から離型することができ、同時に定着器もオイル供給機が不用となるために、小型化、軽量化が可能となる。

【0088】

離型剤を本発明におけるトナー作製方法である乳化凝集合一法、懸濁重合法を用いると、乳化重合凝集法では凝集および合一時に、懸濁重合法では分散時に、それぞれ一般的に疎水性である離型剤は粒子内部に引き込まれる為、表面に存在しにくく、また前述のように表面にはよりT_gの高いカルボキシル基が多量に存在すると推定されるため、粒子の形成は容易である。従来の混練粉碎法では、粉碎時に大量の離型剤成分が粒子表面に存在することとなるため、粒子同士の融着が生じ易い等の欠点を生じやすかった。

【0089】

前記離型剤の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタン

ワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロプシュワックス等の鉱物・石油系ワックス；ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル等の高級脂肪酸と高級アルコールとのエステルワックス類；ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリド、ペンタエリスリトールテトラベヘネート等の高級脂肪酸と一価又は多価低級アルコールとのエステルワックス類；ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジステアリン酸ジグリセリド、テトラステアリン酸トリグリセリド等の高級脂肪酸と多価アルコール多量体とからなるエステルワックス類；ソルビタンモノステアレート等のソルビタン高級脂肪酸エステルワックス類；コレステリルステアレート等のコレステロール高級脂肪酸エステルワックス類などが挙げられる。本発明において、これらの離型剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。

【0090】

これらの離型剤の融点は特に制限はないが、より好ましくは40～100℃の範囲、さらに好ましくは50～90℃の範囲が離型性を向上させる点で優れている。特に本発明における静電荷像現像用トナーの場合、比較的高温でもある程度の粘度を有するため、離型剤を画像表面にしみださせる為に、上記のように、低温である程度熔融する融点の低い離型剤を用いることが好ましい。

【0091】

前記離型剤の融点が40℃未満であると、トナーになったときの保存性に問題が生じることがあり、100℃を超えると、トナーの定着時にトナー表面への離型剤のしみだし量が少なくなる場合があり、オフセットを生じ易くなることがある。

【0092】

これらの離型剤の添加量としては、1～40質量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは5～40質量%の範囲、更に10～35質量%の範囲が加熱部材表面に十分離型剤を出すことができるため好ましい。

前記離型剤の添加量が1質量%未満であると、離型剤添加の効果がなく、40

質量%以上であると、帯電性に影響が現れたり、現像機内部においてトナーが破壊されやすくなり、離型剤のキャリアへのスベント化が生じたり、帯電が低下しやすくなったりする問題が生じ好ましくない。

【0093】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーは、その表面に2以上の異なる平均粒径を有する単体または混合物の外添剤を含有することが好ましい。2以上の異なる平均粒径を有する外添剤を用いることによって、小粒径の外添剤でトナーの流動性を確保し、同時に大粒径の外添剤によって、小粒径外添剤のトナー表面への埋め込みを防止し、流動性の低下を抑制することができる。

【0094】

上記2以上の異なる平均粒径としては、小さい方の平均粒径として5～30 nmの範囲が好ましく、7～20 nmの範囲がより好ましい。また、大きい方の平均粒径としては、20～50 nmの範囲が好ましく、25～40 nmの範囲がより好ましい。

【0095】

また、前記外添剤としては、少なくとも1種以上の金属酸化物を含有することが好ましい。これら金属酸化物は、トナーの流動性を向上させ、粒子間の帯電性のシャープ化させる等の効果により、現像時の画質を向上させることができる。

上記金属酸化物の具体例としては、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化セリウムまたはこれらの複合酸化物等が挙げられる。これらの金属酸化物は単独で用いても、また複数種を混合して用いても良いが、シリカ、チタニアが粒径、粒度分布、製造性の観点から好ましく用いられる。

【0096】

またこれらのトナーに対する添加量は、0.1～10質量%の範囲が好ましく0.2～8質量%の範囲がより好ましく、0.5～6質量%の範囲がさらに好ましい。添加量が0.1質量%未満の場合、添加する金属酸化物の効果が得られにくく、トナーの粉体流動性が悪化するため、例えば現像器内でブロッキング等の問題を生じてしまうことがある。また、10質量%を超える場合、遊離する外添

剤が増加するため、中間転写体へ摩耗、傷の発生がより生じ易くなるため好ましくない。

【0097】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーは、外添剤として平均粒径が $0.03\mu\text{m}$ 以下の金属酸化物を少なくとも1種含有することが好ましい。静電荷像現像用トナーには、一般に帯電性制御、流動性付与等の目的でシリカ、チタニア等の金属酸化物が外添されている。特に流動性は現像器内のトナー挙動に大きな影響を与え、流動性が悪い場合、現像ロール等の現像部材への搬送性が悪化するため、トナー濃度が低下してしまったり、さらにはブロッキングを生じてしまう場合がある。

【0098】

例えば粒径の異なる外添剤により同一の流動性をトナーに持たせる場合、表面積が小さい大粒径の外添剤の方が添加量は多くなるのは当然であり、この場合定着工程でトナーが加熱部材に接触するとき、加熱部材表面に外添剤によって摩耗、傷を生じ易くなる。特にトナーが小粒径であり、 $G'(180)$ が大きく、外添剤の粒径が大きい場合には、大量に外添しなければならないため、この影響は顕著になる。そこで平均粒径が $0.03\mu\text{m}$ 以下の外添剤を添加することにより、トナーに添加する外添量を減少させると共に、定着ロールへの摩耗、傷の発生も低減することができる。

【0099】

上記小粒径の金属酸化物の平均粒径は 20nm 以下であることが好ましく、 15nm 以下であることがより好ましい。ただし、下限は 5nm 程度である。

【0100】

これらの金属酸化物は、必要に応じて疎水化、親水化処理等の表面改質を行っても良い。前記表面改質の手段としては従来公知の方法を用いることができる。具体的には、シラン、チタネート、アルミネート等に対する各カップリング処理である。

【0101】

上記カップリング処理に用いるカップリング剤としては、特に制限はないが、

例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -ブromoプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、フルオロアルキルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシランカップリング剤；チタネートカップリング剤；アルミネートカップリング剤；等を好ましく用いることができる。

【0102】

本発明においては、目的に応じて、前記樹脂、前記着色剤及び前記離型剤以外に、トナーに内添剤、帯電制御剤、有機粒体、滑剤、研磨材などのその他の成分（粒子）を添加することが可能である。

【0103】

前記内添剤としては、トナー特性としての帯電性を阻害しない程度の添加量で使用でき、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、マンガン、ニッケル等の金属、合金、又はこれら金属を含有する化合物などの磁性体などを用いることができる。

【0104】

前記帯電制御剤としては、特に制限はないが、特にカラートナーを用いた場合、無色または淡色のものが好ましく使用できる。例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。

【0105】

前記有機粒体としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の通常トナー表面の外添剤として使用される全ての粒子が挙げられる。なお、これらの無機粒体や有機粒体、流動性助剤、クリーニング助剤等として使用することができる。

【0106】

前記滑剤としては、例えば、エチレンビスステアリル酸アミド、オレイン酸ア

ミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩等が挙げられる。

また、前記研磨剤としては、例えば、前述のシリカ、アルミナ、酸化セリウムなどが挙げられる。

【0107】

前記樹脂、着色剤、および離型剤を混合した場合における、該着色剤の含有量としては、50質量%以下であれば良く、2～40質量%程度の範囲であるのが好ましい。また、前記その他の成分の含有量としては、本発明の目的を阻害しない程度であればよく、一般的には極少量であり、具体的には0.01～5質量%程度の範囲が好ましく、0.5～2質量%程度の範囲がより好ましい。

【0108】

本発明における、前記樹脂粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液、およびその他の成分における分散媒としては、例えば水系媒体などが挙げられる。該水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコールなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0109】

本発明においては、得られた静電荷像現像用トナーの表面に、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機粒体や、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子を、乾燥状態で煎断力を印加して添加してもよい。これらの無機粒体や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング助剤等の外添剤として機能する。

【0110】

本発明における静電荷像現像用トナーの表面積は特に制限はなく、通常のトナーとして用いることのできる範囲であればよい。具体的には、BET法を用いた場合、0.5～10m²/gの範囲が好ましく、1.0～7m²/gの範囲がより好ましく、1.2～5m²/gの範囲がさらに好ましい。

【0111】

また、本発明における静電荷像現像用トナーの粒度としては、体積平均粒径で4～10μmの範囲が好ましく、4～8μmの範囲がより好ましく、4.5～7

・ 5 μm の範囲がさらに好ましい。体積平均粒径が 4 μm 未満であると、トナーの表面積が増加するため、使用する外添材料が増加してしまうため好ましくなく、10 μm を超えた場合は、外添剤が攪拌によってトナー内部に埋め込まれてしまい、流動性を悪化させやすくなる傾向があり好ましくない。

【0112】

また、本発明におけるトナーの粒度分布としては、下記式(2)の粒度分布指標 GSD で表すことができる。

$$\text{GSD} = [(d_{16}/d_{50}) + (d_{50}/d_{84})] / 2$$

【0113】

上式中、 d_{16} 、 d_{50} 、 d_{84} は、それぞれトナーの大粒径側から数えてそれぞれ 16%、50%、84% の径を示したもので、数値としては $d_{16} > d_{50} > d_{84}$ の順であり、GSD が小さいほど粒度の揃ったトナーであるということができる。上記 GSD には、個数平均粒子径から算出したものと、体積平均粒子径から算出したものがあるが、本発明におけるトナーの GSD はどちらを採用しても良い。

【0114】

上記 GSD の好ましい範囲としては 1.3 以下であり、より好ましくは 1.27 以下、さらに好ましくは 1.25 以下である。GSD が 1.3 を超えると、画質が悪化するだけでなく、微粉が増加するため、前述のように感光体表面に金属酸化物が残留してしまうため好ましくない。

【0115】

前記静電荷像現像用トナーの帯電量としては、絶対値で 10～40 $\mu\text{C}/\text{g}$ の範囲が好ましく、15～35 $\mu\text{C}/\text{g}$ の範囲がより好ましい。前記帯電量が、10 $\mu\text{C}/\text{g}$ 未満であると、画像の背景部汚れが発生し易くなり、40 $\mu\text{C}/\text{g}$ を越えると、画像濃度の低下が発生し易くなる。

【0116】

この静電荷像現像用トナーの夏場における帯電量と冬場における帯電量との比率(夏場帯電量/冬場帯電量)としては、0.5～1.5 の範囲が好ましく、0.7～1.3 の範囲がより好ましい。前記比率が、上記好ましい範囲外であると

、トナーの環境依存性が強く、帯電性の安定性に欠け、実用上好ましくないことがある。

【0 1 1 7】

(静電荷像現像剤)

本発明に用いられる静電荷像現像剤は、前記静電荷像現像用トナーを含有する以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。前記静電荷像現像剤は、前述の静電荷像現像用トナーを単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤として調製され、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分系の静電荷像現像剤として調製される。

【0 1 1 8】

上記キャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭 6 2 - 3 9 8 7 9 号公報、特開昭 5 6 - 1 1 4 6 1 号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリア等を使用することができる。

【0 1 1 9】

前記キャリアの具体例としては、以下の樹脂被覆キャリアが挙げられる。即ち、該キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フェライト、マグネタイト造型物などが挙げられ、その平均粒径は 3 0 ~ 2 0 0 μ m 程度の範囲であることが好ましい。

前記核体粒子の被覆樹脂としては、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、n-プロピルメタクリル酸ラウリルメタクリル酸 2-エチルヘキシル等の α -メチレン脂肪酸モノカルボン酸類；ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロベニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系

フッ素含有モノマー；等の単独重合体、又は2種類以上のモノマーからなる共重合体、

【0 1 2 0】

また、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上併用してもよい。

上記被覆樹脂の量としては、前記核体粒子に対して0.1～10質量部程度の範囲であることが好ましく、0.5～3.0重量部の範囲がより好ましい。

【0 1 2 1】

前記キャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができ、前記被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。

【0 1 2 2】

前記静電荷像現像剤における静電荷像現像用トナーとキャリアとの混合比としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0 1 2 3】

(画像形成方法における各工程)

前述のように、本発明の画像形成方法は、静電荷像担持体表面に静電荷像を形成する工程と、静電荷像現像用トナーを用いて前記静電荷像を現像しトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を被転写体表面に転写する工程と、記録媒体表面に転写されたトナー画像を、表面が樹脂により被覆された加熱媒体に接触させることで溶融させ、記録媒体表面へ定着させる工程と、を含む画像形成方法であって、前記静電荷像現像用トナー、加熱媒体として、以上説明したトナー、加熱媒体が用いられるものである。

なお、本発明の画像形成方法は、プロセススピードとして100～250mm/secの範囲の画像形成装置に用いられることが好ましい。

【0 1 2 4】

前記静電荷像を形成する工程とは、静電荷像担持体の表面を、帯電手段により一様に帯電した後、レーザー光学系やLEDアレイなどで静電荷像担持体に露光し、静電荷像を形成する工程である。前記帯電手段としては、コロトロン、スコロトロンなどの非接触方式の帯電器、及び、静電荷像担持体表面に接触させた導電性部材に電圧を印加することにより、静電荷像担持体表面を帯電させる接触方式の帯電器が挙げられ、いかなる方式の帯電器でもよい。しかし、オゾンの発生量が少なく、環境に優しく、かつ耐刷性に優れるという効果を発揮するという観点から、接触帯電方式の帯電器が好ましい。前記接触帯電方式の帯電器においては、導電性部材の形状はブラシ状、ブレード状、ピン電極状、ローラー状等の何れでもよいが、ローラー状部材が好ましい。

本発明の画像形成方法は、静電荷像を形成する工程においてなんら特別の制限を受けるものではない。

【0125】

前記現像剤を用いて現像する工程とは、静電荷像担持体表面に、少なくともトナーを含む現像剤層を表面に形成させた現像剤担持体を接触若しくは近接させて、前記静電荷像担持体表面の静電潜像にトナーの粒子を付着させ、静電荷像担持体表面にトナー画像を形成する工程である。現像方式は、既知の方式を用いて行うことができるが、本発明に用いられる2成分現像剤による現像方式としては、カスケード方式、磁気ブラシ方式などがある。また、現像はいわゆる正規現像方式であっても、反転現像方式であってもよいが、反転現像方式を用いることが好ましい。本発明の画像形成方法は、現像方式に関し、特に制限を受けるものではない。

【0126】

前記転写する工程とは、静電荷像担持体表面に形成されたトナー画像を、被転写体に転写して転写画像を形成する工程である。カラー画像形成の場合は、被転写体としての中間転写ドラムまたはベルトに各色トナーを1次転写したのち、紙等の記録媒体に2次転写するのが好ましい。

【0127】

感光体からのトナー画像を紙あるいは中間転写体に転写する転写装置としては

、コロトロンが利用できる。コロトロンは用紙を均一に帯電する手段としては有効であるが、記録媒体である用紙に所定の電荷を与えるために、数kVという高圧を印加しなければならず、高圧電源を必要とする。また、コロナ放電によってオゾンが発生するため、ゴム部品や感光体の劣化を引き起こすので、弾性材料からなる導電性の転写ロールを静電荷像担持体に圧接して、用紙にトナー画像を転写する接触転写方式が好ましい。

本発明の画像形成方法においては、転写装置に関し、特に制限を受けるものではない。

【0128】

前記定着工程とは、記録媒体表面に転写されたトナー画像を定着装置にて定着する工程である。定着装置としては、定着媒体としてヒートロールを用いる加熱定着装置が好ましく用いられる。加熱定着装置は、円筒状芯金の内部に加熱用のヒータランプを備え、その外周面に耐熱性樹脂被膜層あるいは耐熱性ゴム被膜層により、いわゆる離型層を形成した定着ローラと、この定着ローラに対し圧接して配置され、円筒状芯金の外周面あるいはベルト状基材表面に耐熱弾性体層を形成した加圧ローラあるいは加圧ベルトと、で構成される。未定着トナー画像の定着プロセスは、定着ローラと加圧ローラあるいは加圧ベルトとの間に未定着トナー画像が形成された記録媒体を挿通させて、トナー中の結着樹脂、添加剤等の熱溶融による定着を行う。定着温度は160℃以上が好ましく、より好ましくは180℃程度に設定される。また、前記記録媒体の定着ニップ通過時間は、20～100msecの範囲であることが好ましい。

本発明の画像形成方法においては、定着方式については特に制限を受けるものではない。

【0129】

以上説明したように、本発明に用いる特定のトナーを使用することにより、トナーの加熱媒体表面を被覆する樹脂に対する剥離性を維持したまま、使用可能な前記被覆樹脂材料等の選択肢を広げ、低温定着性、加熱媒体の維持性を向上させることができる。

【0130】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、以下において、「部」は質量部を意味する。

【0 1 3 1】

まず、本発明の実施例、比較例で使用するトナー、現像剤、及び加熱媒体について説明する。

<各種物性測定方法>

下記において、トナーの平均粒径は、コールターカウンター（ベックマンコールター社製：T A 2 型）を用いて測定した。また、樹脂粒子およびトナー粒子における樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計（島津製作所社製：D S C - 5 0）を用い、昇温速度 3℃/分の条件下で測定した。

【0 1 3 2】

また乳化重合凝集法における樹脂粒子、着色剤粒子、および離型剤粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所社製：L A - 7 0 0）を用いて測定した。また、樹脂粒子およびトナー粒子における樹脂の分子量および分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー社製：H L C - 8 1 2 0 G P C）を用いて測定した。

【0 1 3 3】

また、貯蔵弾性率 G' は粘弾性測定装置（レオメトリックサイエンティフィック F E 社製：A R E S）を用い、静電荷像現像用トナーを錠剤に成形し、20 mm ϕ の平行プレートにセットし、ノーマルフォースを 0 とした後に 6.28 rad/sec の振動周波数で振動を与えた。なお測定温度は 160℃ から 240℃ まで行ない、この時のひずみは 0.3% で測定した。測定時間インターバルは 120 秒、測定開始後の昇温速度は 1℃/分とし、180℃ における貯蔵弾性率を採用した。

【0 1 3 4】

加熱媒体表面の 25℃ における水との接触角は、接触角計（協和界面科学社製：C A - D）を用い、25℃、50% R H の環境下で純水を定着ロール表面に滴

下し、滴下した水滴の幅が 1.0 mm になった状態の接触角を求めた。なお測定は 10 点で測定し、これらの平均値を接触角とした。

【0 1 3 5】

＜定着ロール（加熱媒体）の作製＞

－定着ロール（1）の作製－

フェノール樹脂（群栄化学社製：P S 4 1 5 2）10 部をエタノール（和光純薬社製：特級）140 部中に十分溶解させた後、ステンレスロール（直径：35 mm、長さ：320 mm、厚さ：2 mm）の表面に定法により塗布した。これを 150℃で2時間、恒温層内に放置し、その後室温まで冷却することにより、厚さが 20 μ m の被覆樹脂層を有する定着ロール（1）を作製した。

上記定着ロール（1）表面の 25℃における水との接触角は 76°であった。

【0 1 3 6】

－定着ロール（2）の作製－

フェノール樹脂（群栄化学社製：P S 4 1 5 2）10 部とシリコンワニス（信越化学社製：K R 9 7 6 0）10 部とを、エタノール（和光純薬社製：特級）130 部中に十分溶解させた後、ステンレスロール（直径：35 mm、長さ：320 mm、厚さ：2 mm）の表面に定法により塗布した。これを 150℃で2時間、恒温層内に放置し、その後室温まで冷却することにより、厚さが 30 μ m の被覆樹脂層を有する定着ロール（2）を作製した。

上記定着ロール（2）表面の 25℃における水との接触角は 94°であった。

【0 1 3 7】

－定着ロール（3）の作製－

フェノール樹脂（群栄化学社製：P S 4 1 5 2）10 部とポリビニルホルマール樹脂（チッソ社製：ビニレック K）2 部とを、T H F（和光純薬社製：特級）138 部中に十分溶解させた後、ステンレスロール（直径：35 mm、長さ：320 mm、厚さ：2 mm）の表面に定法により塗布した。これを 150℃で2時間、恒温層内に放置し、その後室温まで冷却することにより、厚さが 25 μ m の被覆樹脂層を有する定着ロール（3）を作製した。

上記定着ロール（3）表面の 25℃における水との接触角は 60°であった。

【0 1 3 8】

— 定着ロール（４）の作製 —

ポリフェニレンサルファイド樹脂（東レ社製）100部をステンレスロール（直径：35mm、長さ：320mm、厚さ：2mm）の表面に定法により粉体塗装した。これにより、厚さが40 μ mの被覆樹脂層を有する定着ロール（４）を作製した。

上記定着ロール（４）表面の25℃における水との接触角は84°であった。

【0 1 3 9】

— 定着ロール（５）の作製 —

シリコーン樹脂（信越化学社製：KR112）20部をトルエン（和光純薬社製：特級）100部中に十分溶解させた後、ステンレスロール（直径：35mm、長さ：320mm、厚さ：2mm）の表面に定法により塗布した。これを200℃で2時間、恒温層内に放置し、その後室温まで冷却することにより、厚さが15 μ mの被覆樹脂層を有する定着ロール（５）を作製した。

上記定着ロール（５）表面の25℃における水との接触角は110°であった。

【0 1 4 0】

— 定着ロール（６）の作製 —

フッ素樹脂樹脂（ダイキン工業社製：ゼッフルGK）20部を、THF（和光純薬社製：特級）40部中に十分溶解させた後、ステンレスロール（直径：35mm、長さ：320mm、厚さ：2mm）の表面に定法により塗布した。これを100℃で1時間、恒温層内に放置し、その後室温まで冷却することにより、厚さが30 μ mの被覆樹脂層を有する定着ロール（６）を作製した。

上記定着ロール（６）表面の25℃における水との接触角は116°であった。

【0 1 4 1】

— 定着ロール（７）の作製 —

シクロヘキサノン樹脂（荒川化学社製：K90）20部とフェノール樹脂（群栄化学社製：PG4121）5部とを、アセトン（和光純薬社製：特級）100

部中に十分溶解させた後、ステンスロール（直径：3 5 mm、長さ：3 2 0 m、厚さ：2 mm）の表面に定法により塗布した。これを 2 0 0 ℃で 2 時間、恒温層内に放置し、その後室温まで冷却することにより、厚さが 2 5 μ m の被覆樹脂層を有する定着ロール（7）を作製した。

上記定着ロール（7）表面の 2 5 ℃における水との接触角は 4 0 °であった。

【0 1 4 2】

—定着ロール（8）の作製—

アルミニウム製のロール（直径 3 5 mm、長さ：3 2 0、厚さ：2 mm）をそのまま用いた。これを定着ロール（8）とした。

上記定着ロール（8）表面の 2 5 ℃における水との接触角は 4 5 °であった。

【0 1 4 3】

<静電荷像現像用トナーの作製>

（各種分散液の調製）

—樹脂粒子分散液（1）の調製—

・ スチレン	3 0 8 部
・ アクリル酸ブチル	8 9 部
・ アクリル酸 2 - エチルヘキシル	3 部
・ アクリル酸	1 0 部
・ t - ブチルメルカプタン	1 0 部
・ ヘキサンジオールジアクリレート	3 部

【0 1 4 4】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 6 0 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し乳化させ、1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）4 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（1）を調製した。

【 0 1 4 5 】

次いで、この樹脂粒子分散液（１）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 1 9 8 n m、ガラス転移点が 5 2 ℃、重量平均分子量 Mw が 2 8 , 0 0 0 であった。

【 0 1 4 6 】

－樹脂粒子分散液（２）の調製－

- | | |
|------------|---------|
| ・ スチレン | 2 8 0 部 |
| ・ アクリル酸ブチル | 1 2 0 部 |

【 0 1 4 7 】

上記成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し乳化させ、1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製） 0 . 4 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（２）を調製した。

【 0 1 4 8 】

次いで、この樹脂粒子分散液（２）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 1 8 8 n m、ガラス転移点が 5 4 ℃、重量平均分子量 Mw が 7 4 4 , 0 0 0 であった。

【 0 1 4 9 】

－樹脂粒子分散液（３）の調製－

- | | |
|---------------------|---------|
| ・ スチレン | 3 1 0 部 |
| ・ アクリル酸ブチル | 8 8 部 |
| ・ アクリル酸 2 - エチルヘキシル | 2 部 |
| ・ アクリル酸 | 5 部 |
| ・ t - ドデシルメルカプタン | 1 部 |
| ・ オクタンジオールジアクリレート | 5 部 |

【 0 1 5 0 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 6 0 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し乳化させ、1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）1 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（3）を調製した。

【 0 1 5 1 】

次いで、この樹脂粒子分散液（3）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 2 2 n m、ガラス転移点が 5 3 ℃、重量平均分子量 M_w が 1 7 1, 0 0 0 であった。

【 0 1 5 2 】

－樹脂粒子分散液（4）の調製－

・ スチレン	3 3 0 部
・ アクリル酸ブチル	6 6 部
・ アクリル酸 2 - エチルヘキシル	4 部
・ アクリル酸	5 部
・ t - ードデシルメルカプタン	6 部
・ デカンジオールジアクリレート	1 2 部

【 0 1 5 3 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 6 0 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し乳化させ、1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）1 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。そ

の後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（４）を調製した。

【 0 1 5 4 】

次いで、この樹脂粒子分散液（４）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 3 5 n m、ガラス転移点が 5 7 ℃、溶剤可溶分の重量平均分子量 M_w が 6 2 , 0 0 0 であり、溶剤不溶分が確認された。

【 0 1 5 5 】

－樹脂粒子分散液（５）の調製－

・ スチレン	3 0 8 部
・ アクリル酸ブチル	8 9 部
・ アクリル酸 2 - エチルヘキシル	3 部
・ t - ブチルメルカプタン	1 0 部
・ ヘキサンジオールジアクリレート	3 部

【 0 1 5 6 】

上記各成分（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 6 0 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し乳化させ、1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製） 4 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（５）を調製した。

【 0 1 5 7 】

次いで、この樹脂粒子分散液（５）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 0 2 n m、ガラス転移点が 5 2 ℃、重量平均分子量が 2 7 , 0 0 0 であった。

【 0 1 5 8 】

（着色剤分散液の調製）

－着色剤分散液（１）の調製－

- ・カーボンブラック（キャボット社製：リーガル 3 3 0） 5 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1 . 0 部
- ・イオン交換水 1 5 0 部

【 0 1 5 9 】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス）を用いて分散し、着色剤（カーボンブラック）を分散させてなる着色剤分散液（1）を調製した。

【 0 1 6 0 】

ー着色剤分散液（2）の調製ー

- ・フタロシアニン顔料（大日精化（株）製：P V F A S T B L U E） 5 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1 . 0 部
- ・イオン交換水 1 5 0 部

【 0 1 6 1 】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス）を用いて分散し、着色剤（フタロシアニン顔料）を分散させてなる着色剤分散液（2）を調製した。

【 0 1 6 2 】

ー着色剤分散液（3）の調製ー

- ・マゼンタ顔料（大日精化（株）製：P R 1 2 2） 5 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1 . 0 部
- ・イオン交換水 1 5 0 部

【 0 1 6 3 】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス）を用いて分散し、着色剤（マゼンタ顔料）を分散させてなる着色剤分散液（3）を調製した。

【 0 1 6 4 】

ー着色剤分散液（４）の調製ー

- ・イエロー顔料（クラリアントジャパン社製：P Y 1 8 0） 5 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1 . 0

部

- ・イオン交換水 1 5 0 部

【 0 1 6 5 】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトララックス）を用いて分散し、着色剤（イエロー顔料）を分散させてなる着色剤分散液（４）を調製した。

【 0 1 6 6 】

（離型剤分散液の調製）

ー離型剤分散液（１）の調製ー

- ・パラフィンワックス（日本精蠟社製：H N P - 1 2、融点：6 7℃） 8 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1 . 0

部

- ・イオン交換水 1 2 0 部

【 0 1 6 7 】

以上を混合し、8 5℃に溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトララックス）を用いて分散し、パラフィンワックスを分散させてなる離型剤分散液（１）を調製した。

【 0 1 6 8 】

ー離型剤分散液（２）の調製ー

- ・ソルビタントリベヘネート（理研ビタミン社製、融点：7 0℃） 8 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 1 . 0 部

- ・イオン交換水 1 2 0 部

【 0 1 6 9 】

以上を混合し、8 5℃に溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトララックス）を用いて分散し、ポリエチレンワックスを分散させてなる離型剤分散液（２）を調製した。

【0170】

—離型剤分散液(3)の調製—

- ・プロピレングリコールラウレート(理研ビタミン社製、融点: 33℃) 80部
- ・アニオン界面活性剤(第一工業製薬(株)社製: ネオゲンRK) 1.0部
- ・イオン交換水 120部

【0171】

以上を混合し、95℃に溶解させた後、ホモジナイザー(IKA社製: ウルトララックス)を用いて分散し、ポリエチレンワックスを分散させてなる離型剤分散液(3)を調製した。

【0172】

以上を混合し、85℃に溶解させた後、ホモジナイザー(IKA社製: ウルトララックス)を用いて分散し、ポリエチレンワックスを分散させてなる離型剤分散液(2)を調製した。

【0173】

(トナーの作製)

—静電潜像現像用トナー(1)の作製—

[凝集工程]

- ・樹脂粒子分散液(1) 150部
- ・樹脂粒子分散液(2) 100部
- ・着色剤分散液(1) 40部
- ・離型剤粒子分散液(1) 100部
- ・イオン交換水 920部
- ・硫酸アルミニウム(和光純薬(株)製) 6部

【0174】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー(IKA社製: ウルトララックスT50)を用いて分散させた後、容器内のpHを2.6に調整して、加熱用オイルバス中で49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.0μmである

凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液(1)を緩やかに125部追加し、さらに49℃で60分間、pHを2.6に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.4 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0175】

[融合工程]

この凝集粒子分散液のpHは2.7であった。そこで水酸化ナトリウム(和光純薬社製)を0.5質量%に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを4.8に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子(1)を得た。

得られたトナー粒子(1)の体積平均粒径は5.5 μm 、形状係数SF1は136、Mwは172000、Mw/Mnは5.3であった。また、180℃における貯蔵弾性率($G'(180)$)は $5.5 \times 10^3 \text{Pa}$ であった。

【0176】

得られたトナー粒子(1)100部に対して、疎水性酸化チタン(日本アエロジル社製:T805、平均粒径:0.021 μm)2部および疎水性シリカ(日本アエロジル社製:RX50、平均粒径:0.040 μm)10部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー(1)を得た。

【0177】

—静電荷像現像用トナー(2)の作製—

[凝集工程]

・樹脂粒子分散液(1)	150部
・樹脂粒子分散液(2)	100部
・着色剤分散液(2)	40部
・離型剤粒子分散液(1)	100部
・イオン交換水	920部

・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 6.5部

【0178】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.6に調整して、加熱用オイルバス中で49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.5 μ mである凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに125部追加し、さらに49℃で60分間、pHを2.6に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.9 μ mである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0179】

[融合工程]

この凝集粒子分散液のpHは2.7であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量%に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを4.8に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（2）を得た。

得られたトナー粒子（2）の体積平均粒径は6.0 μ m、形状係数SF1は138、Mwは170,000、Mw/Mnは5.3であった。また、180℃における貯蔵弾性率（G'（180））は 6.1×10^3 Paであった。

【0180】

得られたトナー粒子（2）100部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μ m）2部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μ m）10部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（2）を得た。

【0181】

—静電荷像現像用トナー（3）の作製—

[凝集工程]

- ・樹脂粒子分散液 (1) 150部
- ・樹脂粒子分散液 (2) 100部
- ・着色剤分散液 (3) 40部
- ・離型剤粒子分散液 (1) 100部
- ・イオン交換水 920部
- ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) 5.2部

【0182】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 49℃ まで攪拌しながら加熱した。49℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.4 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 125 部追加し、さらに 49℃ で 60 分間、pH を 2.6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.7 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0183】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.6 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 4.8 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (2) を得た。

得られたトナー粒子 (2) の体積平均粒径は 5.9 μm 、形状係数 SF1 は 1.32、Mw は 170,000、Mw/Mn は 5.3 であった。また、180℃ における貯蔵弾性率 (G' (180)) は $3.2 \times 10^3 \text{Pa}$ であった。

【0184】

得られたトナー粒子 (3) 100 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロ

ジル社製：T805、平均粒径： $0.021\mu\text{m}$ ）2部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径： $0.040\mu\text{m}$ ）10部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（3）を得た。

【0185】

－静電荷像現像用トナー（4）の作製－

[凝集工程]

- ・樹脂粒子分散液（1） 150部
- ・樹脂粒子分散液（2） 100部
- ・着色剤分散液（4） 40部
- ・離型剤粒子分散液（1） 100部
- ・イオン交換水 920部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 5.4部

【0186】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.6に調整して、加熱用オイルバス中で49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.0\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに125部追加し、さらに49℃で60分間、pHを2.6に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.6\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0187】

[融合工程]

この凝集粒子分散液のpHは2.7であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを4.8に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（4）を

得た。

得られたトナー粒子(4)の体積平均粒径は $5.7\mu\text{m}$ 、形状係数 $SF1$ は136、 M_w は173000、 M_w/M_n は5.3であった。また、 180°C における貯蔵弾性率($G'(180)$)は $4.2 \times 10^3\text{Pa}$ であった。

【0188】

得られたトナー粒子(4)100部に対して、疎水性酸化チタン(日本アエロジル社製: T805、平均粒径: $0.021\mu\text{m}$)2部および疎水性シリカ(日本アエロジル社製: RX50、平均粒径: $0.040\mu\text{m}$)10部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー(4)を得た。

【0189】

—静電荷像現像用トナー(5)の作製—

[凝集工程]

- | | |
|---------------------|------|
| ・樹脂粒子分散液(1) | 100部 |
| ・樹脂粒子分散液(2) | 150部 |
| ・着色剤分散液(1) | 40部 |
| ・離型剤粒子分散液(1) | 100部 |
| ・イオン交換水 | 920部 |
| ・硫酸アルミニウム(和光純薬(株)製) | 7.6部 |

【0190】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー(IKA社製: ウルトラタラックスT50)を用いて分散させた後、容器内の pH を2.6に調整して、加熱用オイルバス中で 49°C まで攪拌しながら加熱した。 49°C で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $6.8\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液(1)を緩やかに125部追加し、さらに 49°C で60分間、 pH を2.6に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $7.2\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0191】

[融合工程]

この凝集粒子分散液のpHは2.7であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを4.0に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（5）を得た。

得られたトナー粒子（5）の体積平均粒径は8.0 μ m、形状係数SF1は144、Mwは207000、Mw/Mnは5.5であった。また、180℃における貯蔵弾性率（G'（180））は 7.7×10^3 Paであった。

【0192】

得られたトナー粒子（5）100部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μ m）2部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μ m）10部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（5）を得た。

【0193】

—静電荷像現像用トナー（6）の作製—

[凝集工程]

・樹脂粒子分散液（1）	210部
・樹脂粒子分散液（2）	40部
・着色剤分散液（1）	40部
・離型剤粒子分散液（2）	100部
・イオン交換水	920部
・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製）	7.5部

【0194】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.6に調整して、加熱用オイルバス中で49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で3

0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.7 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 1 2 5 部追加し、さらに 49°C で 6 0 分間、pH を 2.6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $6.2 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 1 9 5】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.7 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 5.0 に調整した後、攪拌を継続しながら 96°C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (6) を得た。

得られたトナー粒子 (6) の体積平均粒径は $7.4 \mu\text{m}$ 、形状係数 S F 1 は 1 2 1、Mw は 1 0 6 0 0 0、Mw/Mn は 4.7 であった。また、 180°C における貯蔵弾性率 ($G' (180)$) は $1.5 \times 10^3 \text{Pa}$ であった。

【0 1 9 6】

得られたトナー粒子 (6) 1 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製: T 8 0 5、平均粒径: $0.021 \mu\text{m}$) 2 部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製: R X 5 0、平均粒径: $0.040 \mu\text{m}$) 1 0 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー (6) を得た。

【0 1 9 7】

— 静電荷像現像用トナー (7) の作製 —

[凝集工程]

・ 樹脂粒子分散液 (3)	2 5 0 部
・ 着色剤分散液 (1)	4 0 部
・ 離型剤粒子分散液 (1)	1 0 0 部
・ イオン交換水	9 2 0 部

・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 6. 0 部

【0 1 9 8】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2. 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9℃まで攪拌しながら加熱した。4 9℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 0 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（3）を緩やかに 1 2 5 部追加し、さらに 4 9℃で 6 0 分間、p H を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 3 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 1 9 9】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の p H は 2. 7 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0. 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 4. 4 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（7）を得た。

得られたトナー粒子（7）の体積平均粒径は 5. 7 μ m、形状係数 S F 1 は 1 3 8、Mw は 1 7 1 0 0 0、Mw/Mn は 5. 3 であった。また、1 8 0℃における貯蔵弾性率（G'（1 8 0））は $4. 5 \times 10^3$ P a であった。

【0 2 0 0】

得られたトナー粒子（7）1 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径：0. 0 2 1 μ m）2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0. 0 4 0 μ m）1 0 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（7）を得た。

【0 2 0 1】

－静電荷像現像用トナー（8）の作製－

[凝集工程]

- ・樹脂粒子分散液 (4) 250部
- ・着色剤分散液 (1) 40部
- ・離型剤粒子分散液 (1) 100部
- ・イオン交換水 920部
- ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) 6.5部

【0202】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 49℃ まで攪拌しながら加熱した。49℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4.9 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (4) を緩やかに 125 部追加し、さらに 49℃ で 60 分間、pH を 2.6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.5 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0203】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.7 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 4.1 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (8) を得た。

得られたトナー粒子 (8) の体積平均粒径は 5.7 μm 、形状係数 SF1 は 1.41、可溶分の Mw は 62000、Mw/Mn は 5.6 であった。また、180℃ における貯蔵弾性率 (G' (180)) は $6.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ であった。

【0204】

得られたトナー粒子 (8) 100 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製: T805、平均粒径: 0.021 μm) 2 部および疎水性シリカ (日

本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0. 0 4 0 μ m) 1 0 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（8）を得た。

【0 2 0 5】

－静電荷像現像用トナー（9）の作製－

[凝集工程]

- ・樹脂粒子分散液（1） 1 0 0 部
- ・樹脂粒子分散液（2） 5 0 部
- ・着色剤分散液（1） 4 0 部
- ・離型剤粒子分散液（1） 2 2 5 部
- ・イオン交換水 9 2 0 部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 6. 0 部

【0 2 0 6】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2. 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 $^{\circ}$ C まで攪拌しながら加熱した。4 9 $^{\circ}$ C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 2 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに 5 0 部追加し、さらに 4 9 $^{\circ}$ C で 6 0 分間、p H を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 9 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 0 7】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の p H は 2. 7 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0. 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 4. 2 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 $^{\circ}$ C まで加熱し、8 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（9）を得た。

得られたトナー粒子（９）の体積平均粒径は $6.7\mu\text{m}$ 、形状係数 $SF1$ は 142 、可溶分の M_w は 171000 、 M_w/M_n は 5.3 であった。また、 180°C における貯蔵弾性率（ $G'（180）$ ）は $7.1\times 10^3\text{Pa}$ であった。

【0208】

得られたトナー粒子（９） 100 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T805、平均粒径： $0.021\mu\text{m}$ ） 2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径： $0.040\mu\text{m}$ ） 10 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（９）を得た。

【0209】

—静電荷像現像用トナー（１０）の作製—

[凝集工程]

- ・樹脂粒子分散液（１）310部
- ・樹脂粒子分散液（２）100部
- ・着色剤分散液（１）40部
- ・離型剤粒子分散液（１）2.5部
- ・イオン交換水920部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製）5.0部

【0210】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 49°C まで攪拌しながら加熱した。 49°C で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $4.8\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（１）を緩やかに 125 部追加し、さらに 49°C で 30 分間、 pH を 2.6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.5\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0211】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.7 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0.5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 4.2 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（10）を得た。

得られたトナー粒子（10）の体積平均粒径は 5.7 μm 、形状係数 SF1 は 126、可溶分の Mw は 172000、Mw/Mn は 5.3 であった。また、180℃における貯蔵弾性率（G'（180））は $2.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ であった。

【0212】

得られたトナー粒子（10）100 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μm ）2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μm ）10 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（10）を得た。

【0213】

— 静電荷像現像用トナー（11）の作製 —

[凝集工程]

・樹脂粒子分散液（1）	150 部
・樹脂粒子分散液（2）	100 部
・着色剤分散液（1）	40 部
・イオン交換水	920 部
・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製）	6.0 部
・離型剤エマルジョン（三井化学社製、融点、110℃）	100 部

【0214】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4.9 μm である

凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、前記樹脂粒子分散液（４）を緩やかに 1 2 5 部追加し、さらに 4 9℃で 6 0 分間、p H を 2 . 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 4 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 2 1 5 】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 7 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 4 . 8 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（1 1）を得た。

得られたトナー粒子（1 1）の体積平均粒径は 5 . 6 μ m、形状係数 S F 1 は 1 4 2、可溶分の M_w は 1 7 2 0 0 0、M_w/M_n は 5 . 4 であった。また、1 8 0℃における貯蔵弾性率（G'（1 8 0））は $6 . 6 \times 10^3$ P a であった。

【 0 2 1 6 】

得られたトナー粒子（1 1）1 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径：0 . 0 2 1 μ m）2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0 . 0 4 0 μ m）1 0 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（1 1）を得た。

【 0 2 1 7 】

— 静電荷像現像用トナー（1 2）の作製 —

[凝集工程]

・樹脂粒子分散液（１）	1 5 0 部
・樹脂粒子分散液（２）	1 0 0 部
・着色剤分散液（１）	4 0 部
・離型剤粒子分散液（３）	1 0 0 部
・イオン交換水	9 2 0 部

・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 5. 0 部

【0 2 1 8】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2. 6 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9℃まで攪拌しながら加熱した。4 9℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 7. 0 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに 1 2 5 部追加し、さらに 4 9℃で 4 0 分間、p H を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 7. 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 1 9】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の p H は 2. 7 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0. 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 4. 8 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、6 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（1 2）を得た。

得られたトナー粒子（1 2）の体積平均粒径は 8. 6 μ m、形状係数 S F 1 は 1 3 1、Mw は 1 7 0 0 0 0、Mw/Mn は 5. 3 であった。また、1 8 0℃における貯蔵弾性率（G'（1 8 0））は $3. 0 \times 10^3$ P a であった。

【0 2 2 0】

得られたトナー粒子（1 2）1 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径：0. 0 2 1 μ m）2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0. 0 4 0 μ m）1 0 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（1 2）を得た。

【0 2 2 1】

－静電荷像現像用トナー（1 3）の作製－

[凝集工程]

- ・樹脂粒子分散液 (1) 150部
- ・樹脂粒子分散液 (2) 100部
- ・着色剤分散液 (1) 40部
- ・離型剤粒子分散液 (1) 100部
- ・イオン交換水 920部
- ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) 8.2部

【0222】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.5 に調整して、加熱用オイルバス中で 53℃ まで攪拌しながら加熱した。53℃ で 40 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 9.5 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 125 部追加し、さらに 53℃ で 90 分間、pH を 2.5 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 10.6 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0223】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.5 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 4.5 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、6 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (13) を得た。

得られたトナー粒子 (13) の体積平均粒径は 11.1 μm 、形状係数 SF1 は 1.31、Mw は 171000、Mw/Mn は 5.3 であった。また、180℃ における貯蔵弾性率 (G' (180)) は $6.7 \times 10^3 \text{Pa}$ であった。

【0224】

得られたトナー粒子 (13) 100 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエ



ロジル社製：T805、平均粒径： $0.021\mu\text{m}$ ）1部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径： $0.040\mu\text{m}$ ）5.1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（13）を得た。

【0225】

—静電荷像現像用トナー（14）の作製—

[凝集工程]

・樹脂粒子分散液（1）	150部
・樹脂粒子分散液（2）	100部
・着色剤分散液（1）	40部
・離型剤粒子分散液（1）	100部
・イオン交換水	920部
・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製）	3.0部

【0226】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.8に調整して、加熱用オイルバス中で36℃まで攪拌しながら加熱した。36℃で60分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $3.0\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに125部追加し、さらに36℃で120分間、pHを2.8に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $3.2\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0227】

[融合工程]

この凝集粒子分散液のpHは2.8であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを6.5に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、8時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（14）



を得た。

得られたトナー粒子 (14) の体積平均粒径は $3.5 \mu\text{m}$ 、形状係数 $SF1$ は 127、 M_w は 170000、 M_w/M_n は 5.3 であった。また、 180°C における貯蔵弾性率 ($G' (180)$) は $2.4 \times 10^3 \text{Pa}$ であった。

【0228】

得られたトナー粒子 (14) 100 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製: T805、平均粒径: $0.021 \mu\text{m}$) 3.3 部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製: RX50、平均粒径 $0.040 \mu\text{m}$) 16.3 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー (14) を得た。

【0229】

— 静電荷像現像用トナー (15) の作製 —

[凝集工程]

・樹脂粒子分散液 (5)	150 部
・樹脂粒子分散液 (2)	100 部
・着色剤分散液 (1)	40 部
・離型剤粒子分散液 (1)	100 部
・イオン交換水	920 部
・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製)	6.5 部

【0230】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー (IKA 社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 49°C まで攪拌しながら加熱した。 49°C で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.8 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 125 部追加し、さらに 49°C で 60 分間、pH を 2.6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $6.3 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0231】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.7 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0.5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 4.8 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃まで加熱し、6 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（15）を得た。

得られたトナー粒子（15）の体積平均粒径は 6.6 μm 、形状係数 SF1 は 1.35、Mw は 169000、Mw/Mn は 5.3 であった。また、180℃における貯蔵弾性率（G'（180））は $5.7 \times 10^3 \text{Pa}$ であった。

【0232】

得られたトナー粒子（15）100 部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μm ）2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μm ）10 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（15）を得た。

【0233】

— 静電荷像現像用トナー（16）の作製 —

[凝集工程]

- | | |
|---------------------|-------|
| ・樹脂粒子分散液（1） | 125 部 |
| ・樹脂粒子分散液（2） | 175 部 |
| ・着色剤分散液（1） | 40 部 |
| ・離型剤粒子分散液（1） | 100 部 |
| ・イオン交換水 | 920 部 |
| ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） | 9.0 部 |

【0234】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.6 に調整して、加熱用オイルバス中で 55℃まで攪拌しながら加熱した。55℃で 3

0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $9.5 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 7 5 部追加し、さらに 55°C で 6 0 分間、pH を 2. 6 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $10.2 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 2 3 5】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2. 7 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0. 5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 4. 2 に調整した後、攪拌を継続しながら 96°C まで加熱し、1 0 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (1 6) を得た。

得られたトナー粒子 (1 6) の体積平均粒径は $10.6 \mu\text{m}$ 、形状係数 S F 1 は 1 5 0、Mw は 3 6 6 0 0 0、Mw/Mn は 5. 9 であった。また、 180°C における貯蔵弾性率 ($G' (180)$) は $1.2 \times 10^4 \text{Pa}$ であった。

【0 2 3 6】

得られたトナー粒子 (1 6) 1 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエロジル社製：T 8 0 5、平均粒径： $0.021 \mu\text{m}$) 1. 1 部および疎水性シリカ (日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径： $0.040 \mu\text{m}$) 5. 4 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー (1 6) を得た。

【0 2 3 7】

— 静電荷像現像用トナー (1 7) の作製 —

[凝集工程]

・ 樹脂粒子分散液 (1)	2 4 0 部
・ 樹脂粒子分散液 (2)	1 0 部
・ 着色剤分散液 (1)	4 0 部
・ 離型剤粒子分散液 (2)	1 0 0 部

- ・イオン交換水 920部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 5.0部

【0238】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.6に調整して、加熱用オイルバス中で49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.0 μ mである凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（1）を緩やかに125部追加し、さらに49℃で60分間、pHを2.6に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.5 μ mである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0239】**[融合工程]**

この凝集粒子分散液のpHは2.6であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量%に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを5.0に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（17）を得た。

得られたトナー粒子（17）の体積平均粒径は5.8 μ m、形状係数SF1は118、Mwは46000、Mw/Mnは3.5であった。また、180℃における貯蔵弾性率（G'（180））は 9.0×10^2 Paであった。

【0240】

得られたトナー粒子（17）100部に対して、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製：T805、平均粒径：0.021 μ m）2部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：RX50、平均粒径：0.040 μ m）10部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（17）を得た。

【0241】

ー 静電荷像現像用トナー (18) の作製 ー

スチレンアクリル樹脂 (綜研化学社製、Mw : 3 2 0 0 0) 4 0 部に、カーボンブラック (キャボット社製 : リーガル 3 3 0) 3 0 部とカルナウバワックス 3 0 部とを加え、加圧型ニーダーにて熔融混練し樹脂混合物 1 を作製した。

【 0 2 4 2 】

・ スチレン	1 4 0 部
・ アクリル酸 n - ブチル	5 0 部
・ アクリル酸 - ステアリル	1 0 部
・ t e r t - ラウリルメルカプタン	1 . 0 部
・ ヘキサンジオールジアクリレート	3 . 0 部
・ 2 , 2' - アゾビス - 2 - メチルバレロニトリル	1 . 0 部

(以上和光純薬社製)

・ 樹脂混合物 1	5 0 . 0 部
-----------	-----------

【 0 2 4 3 】

以上を攪拌し熔融させた後、イオン交換水 5 0 0 部に炭酸カルシウム 2 5 部を分散させた水系媒体中に添加し、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させた後、光学顕微鏡で確認したところ、平均粒径 7 . 6 μ m の油滴が内部に存在していることを確認した。この分散系を、窒素を流しながら 8 0 $^{\circ}$ C まで加温し、そのまま 5 時間放置し懸濁重合粒子を得た。冷却後、1 N 塩酸 (和光純薬社製) を滴下し p H を 2 . 2 に調整し、1 時間放置した。

その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (18) を得た。

【 0 2 4 4 】

得られたトナー粒子 (18) の体積平均粒径は 7 . 7 μ m、形状係数 S F 1 は 1 3 8、Mw は 1 4 3 0 0 0、Mw / Mn は 7 . 1 であった。また、1 8 0 $^{\circ}$ C における貯蔵弾性率 (G' (180)) は $5 . 8 \times 10^3$ P a であった。

【 0 2 4 5 】

得られたトナー粒子 (18) 1 0 0 部に対して、疎水性酸化チタン (日本アエ

ロジル社製：T 8 0 5、平均粒径：0. 0 2 1 μ m) 2 部および疎水性シリカ（日本アエロジル社製：R X 5 0、平均粒径：0. 0 4 0 μ m) 1 0 部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像用トナー（1 8）を得た。

【0 2 4 6】

（静電荷像現像剤の作製）

フェライト粒子（パウダーテック社製、体積平均粒径：5 0 μ m) 1 0 0 部とシリコーン樹脂（東レダウコーニングシリコーン社製：S R 2 4 1 1) 3. 0 部とを、トルエン 4 0 0 部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で 1 5 分間攪拌混合した後、減圧混合しながら 7 0 $^{\circ}$ C まで昇温し、トルエンを留去した後、1 8 0 $^{\circ}$ C で 2 時間攪拌混合を行なった。その後冷却し、1 0 5 μ m の篩を用いて分粒することにより、フェライトキャリア（樹脂被覆キャリア）を作製した。

【0 2 4 7】

このフェライトキャリアと、前記静電荷像現像用トナー（1）～（1 8）とをそれぞれ混合し、各々トナー濃度が 7 質量%である二成分系の静電荷像現像剤（1）～（1 8）を作製した。

【0 2 4 8】

< 実施例 1 >

評価機として、複写機（富士ゼロックス社製：V i v a c e 5 5 5 改造機、定着温度を 1 8 0 $^{\circ}$ C に設定）を用い、定着ロールとして定着ロール（1）を搭載し、現像剤として静電荷像現像剤（1）を使用し、画像評価をおこなった。

【0 2 4 9】

評価としては、記録媒体表面のトナー転写量が 4. 5 g / m² になるように画像濃度を調整して画像形成を行い、用紙（記録媒体）としては、富士ゼロックス社製 S 紙と J 紙とを用い、2 0 0 0 枚ごとに夏環境（3 0 $^{\circ}$ C / 8 5 % R H）と冬環境（1 0 $^{\circ}$ C / 1 5 % R H）とを繰り返し、1 0 0 0 0 枚ごとに、定着ロールの 2 5 $^{\circ}$ C における水との接触角を測定し、目視にて、紙との剥離性、オフセット、その他の画像欠陥を評価した。なお複写は 3 0 0 0 0 枚まで行なった。

【0 2 5 0】

本実施例で用いたトナーの前記G'（180）、離型剤量、離型剤融点、トナー体積平均粒径、25℃における定着ロールの水との接触角の各データと併せて、結果を表1および表2に示す。

【0251】

<実施例2>

実施例1において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（2）を用いた以外は実施例1と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表1および表2に示す。

【0252】

<実施例3>

実施例1において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（3）を用いた以外は実施例1と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表1および表2に示す。

【0253】

<実施例4>

実施例1において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（4）を用いた以外は実施例1と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表1および表2に示す。

【0254】

<実施例5>

実施例1において、定着ロール（1）の代わりに定着ロール（2）を用いた以外は実施例1と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表1および表2に示す。

【0255】

<実施例6>

実施例1において、定着ロール（1）の代わりに定着ロール（3）を用いた以外は実施例1と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表1および表2に示す。

【0256】

<実施例 7>

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（5）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【0 2 5 7】

<実施例 8>

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（6）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【0 2 5 8】

<実施例 9>

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（7）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【0 2 5 9】

<実施例 1 0>

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（8）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【0 2 6 0】

<実施例 1 1>

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（9）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【0 2 6 1】

<実施例 1 2>

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（1 0）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 6 2 】

< 実施例 1 3 >

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（1 1）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 6 3 】

< 実施例 1 4 >

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（1 2）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 6 4 】

< 実施例 1 5 >

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（1 8）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 6 5 】

< 実施例 1 6 >

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（1 3）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 6 6 】

< 実施例 1 7 >

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（1 4）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 6 7 】

< 実施例 1 8 >

実施例 1 において、静電荷像現像剤（1）の代わりに静電荷像現像剤（1 5）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 6 8 】

< 実施例 1 9 >

実施例 1 において、定着ロール (1) の代わりに定着ロール (4) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 6 9 】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、静電荷像現像剤 (1) の代わりに静電荷像現像剤 (1 6) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 7 0 】

< 比較例 2 >

実施例 1 において、静電荷像現像剤 (1) の代わりに静電荷像現像剤 (1 7) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 7 1 】

< 比較例 3 >

実施例 1 において、定着ロール (1) の代わりに定着ロール (5) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 7 2 】

< 比較例 4 >

実施例 1 において、定着ロール (1) の代わりに定着ロール (6) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 7 3 】

< 比較例 5 >

実施例 1 において、定着ロール (1) の代わりに定着ロール (7) を用いた以

外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 7 4 】

< 比較例 6 >

実施例 1 において、定着ロール（1）の代わりに定着ロール（8）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 2 7 5 】

【表 1】

	G' (180) ($\times 10^3$ Pa)	離型剤量 (部)	離型剤融点 ($^{\circ}$ C)	平均粒径 (μ m)	25 $^{\circ}$ Cにおける水との接触角 ($^{\circ}$)			
					初期	10000枚	20000枚	30000枚
実施例 1	5.5	20	75	5.7	76	75	72	68
実施例 2	6.1	20	75	6.0	76	74	70	67
実施例 3	3.2	20	75	5.9	76	76	72	68
実施例 4	4.2	20	75	5.7	76	75	71	67
実施例 5	5.5	20	75	5.7	94	90	80	65
実施例 6	5.5	20	75	5.7	60	55	51	48
実施例 7	7.7	20	75	8.0	76	71	61	52
実施例 8	1.5	20	75	7.4	76	74	70	62
実施例 9	4.5	20	75	5.7	76	72	70	66
実施例 10	6.2	20	75	5.7	76	74	71	69
実施例 11	7.1	45	75	6.7	76	76	74	71
実施例 12	2.2	0.5	75	4.6	76	73	69	65
実施例 13	6.6	25	110	5.1	76	72	65	57
実施例 14	3.0	15	38	8.6	76	75	71	68
実施例 15	5.8	27	86	7.7	76	70	62	54
実施例 16	6.7	20	75	11.1	76	73	69	65
実施例 17	2.4	20	75	3.5	76	74	68	63
実施例 18	5.7	30	75	6.6	76	75	71	68
実施例 19	5.5	20	75	5.7	90	88	86	82
比較例 1	12.1	20	75	10.5	76	56	37	30
比較例 2	0.9	20	75	5.8	76	60	47	35
比較例 3	5.5	20	75	5.7	110	80	51	36
比較例 4	5.5	20	75	5.7	116	90	67	40
比較例 5	5.5	20	75	5.7	40	33	29	25
比較例 6	5.5	20	75	5.7	42	40	35	30

【0276】

【表2】

	定着画像のオフセット				定着ロールとの剥離状態			
	初期	10000枚	20000枚	30000枚	初期	10000枚	20000枚	30000枚
実施例1	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例2	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例3	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例4	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例5	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例6	なし	なし	なし	僅かに発生	僅かに悪化	やや悪化	やや悪化	悪化
実施例7	なし	なし	なし	なし	良好	良好	僅かに悪化	やや悪化
実施例8	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例9	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例10	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例11	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例12	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例13	なし	なし	なし	なし	良好	良好	僅かに悪化	やや悪化
実施例14	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例15	なし	なし	なし	なし	良好	良好	僅かに悪化	やや悪化
実施例16	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例17	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	僅かに悪化
実施例18	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
実施例19	なし	なし	なし	なし	良好	良好	良好	良好
比較例1	なし	なし	発生	発生	良好	やや悪化	巻きつき発生	巻きつき発生
比較例2	なし	僅かに発生	僅かに発生	発生	僅かに悪化	僅かに悪化	悪化	巻きつき発生
比較例3	なし	なし	なし	発生	良好	良好	やや悪化	巻きつき発生
比較例4	なし	なし	なし	僅かに発生	良好	良好	良好	やや悪化
比較例5	僅かに発生	発生	発生	発生	良好	巻きつき発生	巻きつき発生	巻きつき発生
比較例6	僅かに発生	僅かに発生	僅かに発生	僅かに発生	やや悪化	やや悪化	やや悪化	やや悪化

【0277】

表1および表2の結果から以上のことが明らかである。すなわち、実施例に示す本発明の画像形成方法においては、トナーの貯蔵弾性率と、定着ロール（加熱

媒体) 表面の 2 5℃における水との接触角とを、一定の範囲内に制御することにより、従来のような定着ロール被覆層として高表面エネルギー材料を用いなくても、紙との剥離性が良く、またオフセットの発生しにくい条件を得ることができた。

【0 2 7 8】

一方、比較例 1 および 2 においては、トナーの貯蔵弾性率が高い場合（比較例 1）には、初期的には問題がないものの、複写枚数の増加に伴ってトナーの硬さと外添剤とに由来すると思われる定着ロール表面樹脂の摩耗が見られ、また貯蔵弾性率の低い場合（比較例 2）、トナーの定着ロールへの付着に由来すると思われるオフセットがそれぞれ発生した。

【0 2 7 9】

また比較例 3 おいて、定着ロールの被覆層として用いた水との接触角が高いシリコン樹脂は、初期的には問題がないものの、複写枚数の増加に伴って、定着ロール表面の樹脂の剥がれ、摩耗等により急速に定着ロール性能が悪化した。定着ロール表面の接触角が低い比較例 4 においては、初期からオフセットが発生しており、これはトナーと定着ロール表面との密着性の良さに起因していると推定される。

【0 2 8 0】

さらに、比較例 5 に示すように定着ロールにステンレスロールをそのまま使用した場合、初期から僅かなオフセットが発生しているが、複写枚数の増加による変化は少ない。これは表面の材料変化が少ないためと推定される。

【0 2 8 1】

【発明の効果】

本発明によれば、電子写真プロセスにおいて、定着ロール表面の 2 5℃における水との接触角と、トナーの貯蔵弾性率とを制御することによって、定着時におけるトナーの定着ロール表面への付着、及び定着ロール表面の摩耗を抑制することができ、用紙の剥離不良やオフセット等のない優れた定着性能を、複写枚数を増加しても維持できるすぐれた画像形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 定着時における、トナーの加熱媒体表面を被覆する樹脂に対する剥離性を維持したまま、使用可能な前記被覆樹脂材料等の選択肢を広げ、低温定着性、加熱媒体の維持性を向上させることである。

【解決手段】 静電荷像現像用トナーが、ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有すると共に、 180°C における貯蔵弾性率 ($G' (180)$) が $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲であり、かつ、加熱媒体表面の 25°C における水との接触角が、 $50 \sim 100^{\circ}$ の範囲であることを特徴とする画像形成方法である。

【選択図】 なし